

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Kenji ISHII et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed January 20, 2004 : Attorney Docket No. 2004_0071A

EPOXY RESIN CURING AGENT, CURABLE
EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED
PRODUCTS

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-020149, filed January 29, 2003, and Japanese Patent Application No. 2003-012119, filed January 21, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Kenji ISHII et al.

By 
Matthew M. Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/da
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
January 20, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 9 日
Date of Application:

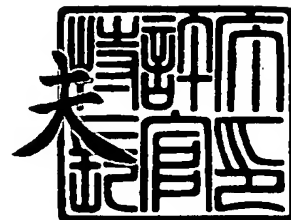
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 0 1 4 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 2 0 1 4 9]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-038

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 石井 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 則末 泰正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 大野 大典

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 名和田 道生

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

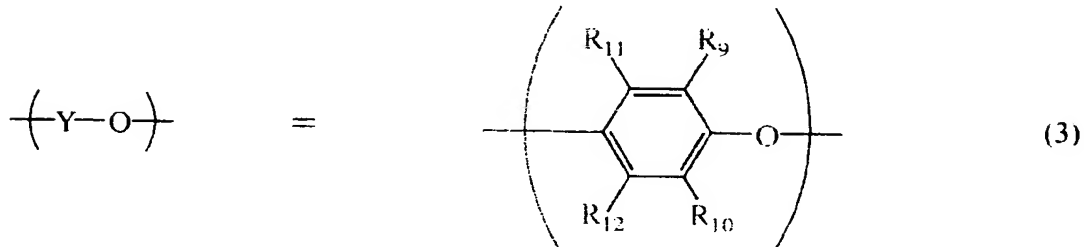
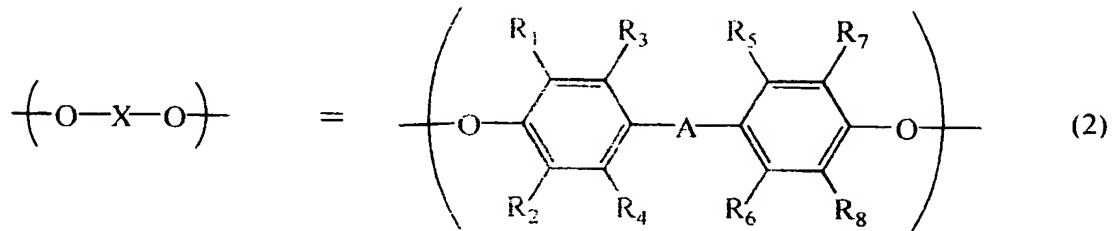
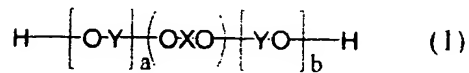
【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化剤および硬化性エポキシ樹脂組成物および硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で示される数平均分子量が500～3000のエポキシ樹脂硬化剤

【化 1】



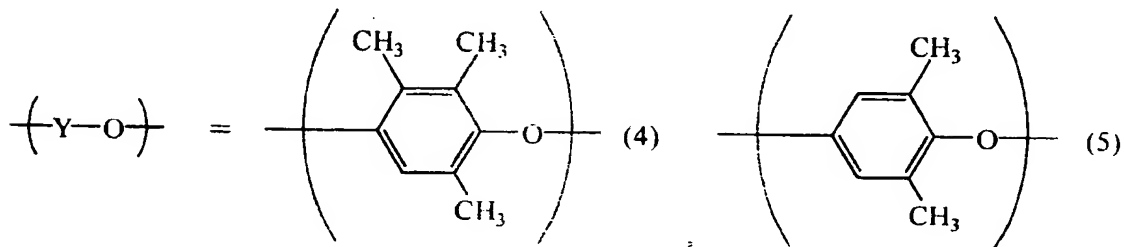
(式中、 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ は構造式(2)で示され、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_7, \text{R}_8$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 A は、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。 $\text{R}_9, \text{R}_{10}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_{11}, \text{R}_{12}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基また

はフェニル基である。a, bは、少なくともいずれか一方が0でない、0～30の整数を示す。)

【請求項2】

-(O-X-O)-の構造式(2)において、R1, R2, R7, R8がメチル基であり、-(Y-O)-が構造式(4)あるいは、構造式(5)あるいは、構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂硬化剤

【化2】



【請求項3】

エポキシ樹脂と請求項1記載のエポキシ樹脂硬化剤とを含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物

【請求項4】

請求項3記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ樹脂硬化剤に関する。本発明のエポキシ樹脂硬化剤はエポキシ樹脂と組み合わせて硬化性樹脂組成物とし、これを硬化させることによって耐熱性、低誘電特性に優れ、吸水率の低い高分子材料を得ることができるものであり、かかる硬化性樹脂組成物は、半導体封止材、電気絶縁材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、FRP等の広範な用途に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

従来、エポキシ樹脂は機能性高分子材料の原料として用いられている。しかしながら、近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる物性はますます厳しくなっている。かかる物性として、例えば、耐熱性、耐候性、耐薬品性、低吸水性、高破壊靱性、低誘電率、低誘電正接等が求められている。

【0003】

例えば、印刷配線板分野ではエポキシ樹脂硬化物が絶縁材料として広く用いられているが、近年の信号の高周波化に伴う信号減衰の問題から、従来のエポキシ樹脂硬化物では誘電特性が不十分となりつつあり、さらなる低誘電特性を有する材料が望まれている。半導体封止材では、半田時に高温にさらされることにより、吸湿していた水分が膨張にクラックが入ることから、高い耐熱性と低い吸湿性が要求され、現在主として用いられているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂とフェノールノボラック樹脂硬化剤とを用いたエポキシ樹脂封止材は、耐熱性および吸湿性とも充分とはいえない。

【0004】

これらの要求に対して、例えば、エポキシ樹脂硬化剤、添加剤としてインデンを用いる方法（例えば、特許文献1参照。）が提案されているが、近年の高耐熱化、低誘電特性化、低吸水性率化の要求はますます厳しくなっている。

【0005】

【特許文献1】 特開平9-208673号公報（第1-5頁）

【0006】**【本発明が解決しようとする課題】**

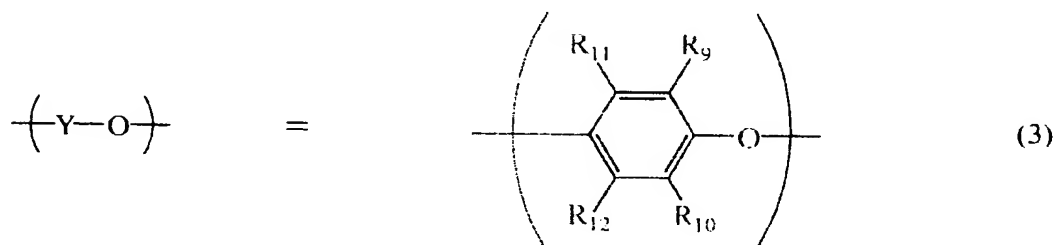
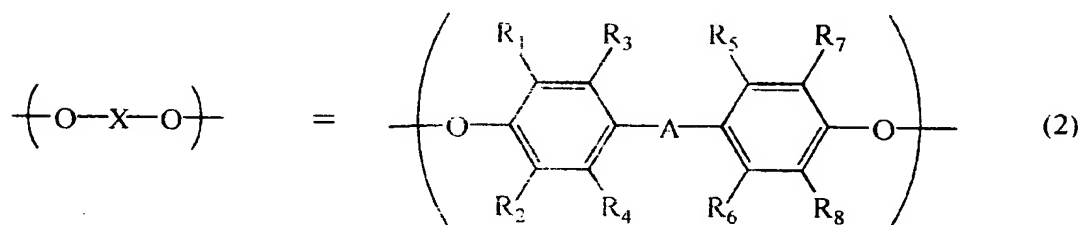
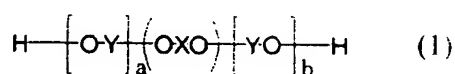
本発明は、耐熱性に優れ、低誘電率、低誘電正接、低吸水性である硬化物を与えるエポキシ樹脂硬化剤および硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、PPE骨格の優れた誘電特性・耐熱性を引

継いだ数平均分子量が500～3000の2官能性フェニレンエーテルオリゴマーをエポキシ樹脂硬化剤として用い、エポキシ樹脂と組み合わせて硬化させることにより、優れた耐熱性を有し、低誘電特性で、低吸水性である硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式(1)に表されるエポキシ樹脂硬化剤に関し、さらにエポキシ樹脂と該エポキシ樹脂硬化剤からなる硬化性エポキシ樹脂組成物に関し、さらには該組成物を硬化させてなる硬化物に関する。

【化3】



(式中、 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ は構造式(2)で示され、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_7, \text{R}_8$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 A は、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。 $\text{R}_9, \text{R}_{10}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_{11}, \text{R}_{12}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基また

はフェニル基である。a, bは、少なくともいずれか一方が0でない、0～30の整数を示す。)

【0008】

【発明実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。一般式(1)で表される化合物において、R1, R2, R7, R8は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R3, R4, R5, R6は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。-(Y-O)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R9, R10は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R11, R12は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。a, bは、少なくともいずれか一方が0でない、0～30の整数を示す。これらのなかでも好ましくは、R1, R2, R7, R8は炭素数3以下のアルキル基、R3, R4, R5, R6は水素原子または炭素数3以下のアルキル基、R9, R10は炭素数3以下のアルキル基、R11, R12は水素原子または炭素数3以下のアルキル基である。分子量は小さすぎるとフェニレンエーテル骨格の有する耐熱性、電気特性が得られず、また、大きすぎるとエポキシ樹脂との反応性が低下することから、好ましくは数平均分子量が500～3000である。

【0009】

一般式(1)で表されるエポキシ樹脂硬化剤の製法は、特に限定されず、いかなる方法で製造してもよい。例えば、特願2002-018508に記載の方法で、2官能フェノール化合物と1官能フェノール化合物を銅、アミン存在下、酸化カップリングにより製造することができる。

【0010】

一般式(1)で表されるエポキシ樹脂硬化剤を硬化性エポキシ樹脂組成物とする際には、エポキシ樹脂硬化剤の水酸基のモル(A)とエポキシ樹脂のエポキシ基のモル(B)のモル比(B/A)が0.5～10となるように配合するのが好ましく、特

に好ましくは1～5である。

【0011】

本発明で使用するエポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、特願2001-353194、特願2002-018508に示されるPPE骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0012】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には上記エポキシ樹脂硬化剤が必須成分として配合されるが、その他の配合成分には特に限定はなく、公知のエポキシ硬化剤を併用することもできる。例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物類、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等のアミン類が挙げられる。

【0013】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には本発明のエポキシ樹脂硬化剤を全硬化剤の総量に対して5wt%以上、好ましくは10wt%以上配合するのがよい。配合量が少ないと物性改良効果が小さい場合がある。

【0014】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて公知の硬化促進剤を使用できる。例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（ジ

メトキシフェニル) ホスフィン等のホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムボレート、メチルトリブチルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラメチルブチルグアニジン等のアミン類、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート等のアンモニウム塩が挙げられる。これらの硬化促進剤は1種あるいは2種以上混合して用いられる。これらの硬化促進剤の使用量は、エポキシ樹脂に対して0.05~7wt%であり、より好ましくは、0.1~5wt%である。

【0015】

また、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、エポキシ樹脂以外の硬化性樹脂を添加することもできる。例えば、シアネート樹脂、オキセタン樹脂、エチレン性不飽和基を有する樹脂等が挙げられる。

【0016】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物を製造する際には、必要に応じて、ガラス繊維、有機基材、無機充填剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、流動調整剤、熱可塑性樹脂等の公知の添加剤を添加することができる。無機充填剤としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ等のシリカ類、ホワイต์カーボン、チタンホワイต์、アエロジル、アルミナ、タルク、天然マイカ、合成マイカ、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、E-ガラス、A-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、NE-ガラス、M-ガラスG20等が挙げられる。このようにして得られた硬化性樹脂組成物は、半導体封止材、電気絶縁材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、FRP等の各種用途に有用である。

【0017】

本発明の硬化物は、前述の方法で得られた本発明の硬化性樹脂組成物を、公知の方法、例えば、電子線、紫外線および熱による硬化方法に従って硬化することにより得られる。

【0018】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量および重量平均分子量の測定にゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法により求めた。

(2官能フェニレンエーテルオリゴマー体の合成)

(合成例 1)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 400 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール)45.4 g (0.16mol) と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol) を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂イを98.8 g得た。樹脂イの数平均分子量は845、重量平均分子量1106、水酸基当量が451であった。

【0019】

(合成例 2)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 400 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-シクロヘキシリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)51.8 g (0.16mol) と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol) を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた

溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂Iを102.6 g得た。樹脂Iの数平均分子量は877、重量平均分子量1183、水酸基当量が477であった。

【0020】

(合成例3)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 40 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-メチリデンビス(2,3,6-トリメチルフェノール)45.4 g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂IIを97.4 g得た。樹脂IIの数平均分子量は852、重量平均分子量1133、水酸基当量が460であった。

【0021】

(合成例4)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl1.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 40 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)68.8 g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥

を行い、上記一般式(1)で示される樹脂ニを114.6 g得た。樹脂ニの数平均分子量は934、重量平均分子量1223、水酸基当量が496であった。

【0022】

(合成例5)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2 Lの縦長反応器にCuCl11.3 g (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7 g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 40 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ800 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)41.0 g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール58.6 g (0.48mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂ホを94.6 g得た。樹脂ホの数平均分子量は801、重量平均分子量1081、水酸基当量が455であった。

【0023】

(合成例6)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた5 Lの縦長反応器にCuC27.1g (0.028 mol)、ジ-n-ブチルアミン169.7 g (1.32 mol)、メチルエチルケトン 1000 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1900 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)41.0 g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール195.3 g (1.6mol)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂ヘを212.5 g得た。樹脂ヘの数平均分子量は1613、重量平均分子量2420、水酸

基当量が834であった。

(合成例 7)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた5 Lの縦長反応器にCuC37.9g(0.039mol)、ジ-n-ブチルアミン237.5 g (1.84 mol)、メチルエチルケトン 1300 gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1700 gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)41.0 g (0.16mol) と2,6-ジメチルフェノール292.9 g (2.4mol) を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂トを305 g得た。樹脂トの数平均分子量は2150、重量平均分子量3256、水酸基当量が1093であった。

【0 0 2 4】

(実施例 1)

樹脂イとエポキシ樹脂、硬化促進剤を水酸基とエポキシ基のモル比(エポキシ基/水酸基)が2.6となるように表1の通り配合し、120℃で溶融脱気、注型した後、180℃10時間硬化させて、硬化物を得た。

【0 0 2 5】

(実施例 2～9)

樹脂イートとエポキシ樹脂、硬化促進剤を水酸基とエポキシ基のモル比(エポキシ基/水酸基)が1となるように表1の通り配合し、120℃で溶融脱気、注型した後、180℃10時間硬化させて、硬化物を得た。

【0 0 2 6】

(比較例 1)

エポキシ樹脂とエポキシ硬化剤、硬化促進剤を表1の通り配合し、120℃で溶融

脱気、注型した後、180℃10時間硬化させて、硬化物を得た。

【0027】

(比較例2、3)

エポキシ樹脂とエポキシ硬化剤、硬化促進剤を水酸基とエポキシ基のモル比（エポキシ基/水酸基）が1となるように表1の通り配合し、120℃で溶融脱気、注型した後、180℃10時間硬化させて、硬化物を得た。

【0028】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
エポキシ樹脂	ビスフェノールA型エポキシ	100	-	-	-	-	-
	クレゾールノボラック型エポキシ	-	100	100	100	100	100
	ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ	-	-	-	-	-	-
硬化剤	樹脂イ	100	237	-	-	-	-
	樹脂ロ	-	-	251	-	-	-
	樹脂ハ	-	-	-	242	-	-
	樹脂ニ	-	-	-	-	261	-
	樹脂ホ	-	-	-	-	-	239
	樹脂ヘ	-	-	-	-	-	-
	樹脂ト	-	-	-	-	-	-
	フェノールノボラック樹脂	-	-	-	-	-	-
硬化促進剤	2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

		実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂	ビスフェノールA型エポキシ	-	-	-	100	-	-
	クレゾールノボラック型エポキシ	100	100	-	-	100	-
	ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ	-	-	100	-	-	100
硬化剤	樹脂イ	-	-	164	-	-	-
	樹脂ロ	-	-	-	-	-	-
	樹脂ハ	-	-	-	-	-	-
	樹脂ニ	-	-	-	-	-	-
	樹脂ホ	-	-	-	-	-	-
	樹脂ヘ	438	-	-	-	-	-
	樹脂ト	-	575	-	-	-	-
	フェノールノボラック樹脂	-	-	-	-	54	37
硬化促進剤	2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.2	0.2	0.2	2	0.2	0.2

ビスフェノールA型エポキシ：エピコート828（ジャパンエポキシレジン製）

クレゾールノボラック型エポキシ：EOCN102S（日本化薬製）

ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ：HP7200（大日本インキ製）

フェノールノボラック樹脂：TD2093（大日本インキ製）

【0029】

実施例1～9、比較例1～3で得られた硬化物の特性を以下の方法により評価した。

ガラス転移温度（Tg）：動的粘弾性測定（DMA）により求めた。振動周波数10Hzで測定を行った。

誘電率、誘電正接：空洞共振摂動法により求めた。

吸水率：121℃、100%RH、100時間処理した後の吸水率を求めた。

【0030】

以上の物性の評価結果を表2に示す。

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
T _g (℃)	141	143	149	151	142	141
誘電率(1GHz)	2.85	2.83	2.81	2.84	2.83	2.86
誘電正接(1GHz)	0.017	0.014	0.012	0.013	0.014	0.016
吸水率	0.9	0.6	0.5	0.7	0.6	0.6

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
T _g (℃)	146	147	150	108	157	160
誘電率(1GHz)	2.85	2.83	2.84	3.26	3.22	3.17
誘電正接(1GHz)	0.015	0.012	0.014	0.035	0.031	0.031
吸水率	0.5	0.5	0.6	1.7	1.9	1.7

【0031】

【発明の効果】

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、エポキシ樹脂と組み合わせて硬化させることにより高いガラス転移温度を有し、低誘電率、低誘電正接、低吸水性である硬化物を与えることから、高機能性高分子材料として極めて有用であり、熱的、電氣的に優れた材料として半導体封止材、電気絶縁材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、FRPなどの幅広い用途に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、電気特性、耐湿性の優れたエポキシ樹脂硬化物を得る。

【解決手段】 2官能フェニレンエーテルオリゴマーを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物はガラス転移点が高く、低誘電率、低誘電正接、低吸水性でありポリフェニレンエーテル骨格の優れた性質を受け継いだバランスのとれた特性を有していた。

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	特願 2003-020149
受付番号	50300138816
書類名	特許願
担当官	清野 貴明 7650
作成日	平成15年 1月30日

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【特許請求の範囲】の欄名が欠落しているので加入訂正しました。

訂正前内容

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化剤および硬化性エポキシ樹脂組成物および硬化物

【請求項 1】

訂正後内容

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化剤および硬化性エポキシ樹脂組成物および硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次頁無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 0 1 4 9
受付番号	5 0 3 0 0 1 3 8 8 1 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月29日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 0 1 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社